Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die sekundären aliphatischen Amine.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Robert Hülsberg

aus

Köln a/Rh.

Rostock.

Carl Hinstorff's Buchdruckerei.

1896.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinem Onkel Hermann Hülsberg

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Da durch A. Michaelis und seine Schüler hinlänglich bewiesen worden ist, dass sich die Reste des Phosphortrichlorids PCl_2 und PCl und des Phosphoroxychlorids $POCl_2$ und $POCl$ auf verschiedene Weisen in organische Verbindungen einführen lassen, so lag die Möglichkeit nahe, dass auch Reste des Phosphorsulfochlorids sich ähnlich verhalten würden.

Schiff[1] und Chevrier[2] stellten zuerst Untersuchungen über die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf aromatische Amine, und zwar auf Anilin, an, die dahin führten, dass sie ein Anilid der Sulfophosphorsäure $PS(NHC_6H_5)_3$ erhielten. A. Knop[3] und Rudert[4] setzten die Untersuchungen fort.

Ersterem gelang es ein völlig reines Trianilinsulfophosphin darzustellen, während letzterer die entsprechenden Verbindungen des o- und p-Toluidins erhielt.

---

[1]) Annalen der Chemie 101, 320.
[2]) Zeitschrift für Chemie 11, 539.
[3]) Inaug.-Diss. Giessen 1888.
[4]) Annalen der Chemie 26, 565.

Schwarze[1] stellte durch direkte Einwirkung von $PSCl_3$ auf Phenol den Thiophosphorsäuretriphenyläther von der Formel $PS(C_6H_5O)_3$ dar. Derselbe wurde von Anschütz und Emery[2] durch Erhitzen äquimolekularer Mengenverhältnisse des von Noack[3] gefundenen Phosphorigsäuretriphenyläthers $P(C_6H_5O)_3$ — eine bei 220° C. unter 11 mm Druck siedende Flüssigkeit — mit Schwefelblumen auf 190° C. dargestellt. Dieses noch flüssige Reaktionsprodukt war von schwachgelber Farbe und besass nach dem Erkalten einen knoblauchartigen Geruch.

Wie Anschütz — Emery aus dem Phosphorigsäuretriphenyläther durch Anlagerung von S die betreffenden Thiophosphorsäureester erhalten haben, so fanden sie auch auf gleiche Weise die entsprechenden Chloride.

Das Phenylthiophosphorsäuredichlorid $(C_6H_5O)PSCl_2$ resultierte aus einem äquimolekularen Gemenge von Phenylphosphorsäuredichlorid und Schwefel, welches, um eine völlige Vereinigung des Schwefels mit dem Dichlorid zu ermöglichen, auf 190° C. im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wurde. Es bildete im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, unter einem Drucke von 11 mm bei 119 bis 120° C. konstant übergehend, löslich in trockenem Äther und Chloroform.

Die Darstellung des Monochlorids der Diphenyl-

---

[1]) Journal für prakt. Chemie 10, 233.
[2]) Annalen der Chemie 253, 118.
[3]) Annalen der Chemie 218, 85.

thiophosphorsäure $(C_6H_5O)_2PSCl$ erfolgte auf gleiche Weise. Das Reaktionsprodukt bestand jedoch aus einer braungefärbten krystallinischen Masse, welche unter stark vermindertem Druck rektificiert wurde. Unter etwa 11 mm Druck destillierte eine farblose Flüssigkeit konstant bei 194° C. über, welche, bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrend, aus farblosen Nadeln besteht, die ihren Schmelzpunkt zwischen 63 und 64° C. hatte.

Da auf A. Michaelis'[1] Vorschlag die einwertigen Reste des Phosphortrichlorids: PCl_3 und Phosphoroxychlorids: $POCl_3$ als „Chlorphosphin" und „Oxychlorphosphin" bezeichnet worden sind, so erstreckt sich diese Nomenklatur selbstverständlich auch auf die Schwefelsubstitutionsprodukte des Phosphoroxychlorids.

Wie Michaelis je nach der Bindung des P der anorganischen Radikale mit C, ob durch Vermittelung von O oder N stattgefunden, o-Phosphin resp. N-Phosphin unterscheidet, so müssen die von Anschütz und Emery dargestellten Phenylthiophosphorsäurechloride nach dieser Nomenklatur primäres und sekundäres Phenyl-o-sulfochlorphosphin und tertiäres Phenyl-o-phosphinsulfid genannt werden.

Während durch H. Schiff[2] 1857 das erste tertiäre N-Phosphinoxyd des Anilins und 37 Jahre später erst von Schulze[3] die primären und sekun-

---

[1]) Annalen der Chemie 260.
[2]) Annalen 101, 303.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1894; Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2574.

dären Anilin-N-Oxychlorphosphine hergestellt und die homologen Verbindungen von P. Otto[1] durch Einwirkung von PCl_3 auf Diphenylamin aus p-Chloranilin erhalten worden sind, zeigten die von Michaelis und Kärsten[2] angestellten Versuche, dass durch Zusammenwirken von Phosphorsulfochlorid auf die salzsauren Salze des Anilin p-Chloranilin, o- und p-Toluidin und Pseudokumidin keine den N-Oxychlorphosphinen ähnliche Schwefelverbindungen, sondern als Endprodukt der Einwirkung stets eine den Untersuchungen von Michaelis und Schröter[3] entsprechende Phosphazoverbindung resultierten. Dieselben sind Verbindungen, in denen direkt zwei Chloratome des Sulfochlorids durch den zweiwertigen Rest RN ersetzt werden, wenn R ein aromatisches Radikal bedeutet. —

Die Sulfophosphazochloride sind sehr gut charakterisierte, schön krystallisierende Körper, gegen Wasser, wässrige Alkalien und Säuren sehr beständig.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis stellte ich eingehende Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die sekundären Amine der aliphatischen Reihe an.

Es gelang mir, bei Ausführung der Untersuchungen festzustellen, dass durch direkte Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf die sekundären aliphatischen Amine stets die primären Verbindungen

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[3]) Zeitschr. der Chemie II., 539.

resultierten, dass sie sich also entgegen dem Versuch von Schwarze, der, wie oben erwähnt, das tertiäre Triphenylsulfophosphin ergab, verhielten.

Um nun zu den sekundären und tertiären Verbindungen zu gelangen, musste ich stets von dem primären Körper ausgehen, auf den ich die berechnete Menge des betreffenden Amins einwirken liess und das Gemisch in einem Ölbade 24 Stunden lang bis zu einer Temperatur von 100—130° C. erhitzte.

Sämtliche auf diese Weise erhaltenen N-Sulfophosphine stellen mit Ausnahme des primären des Diisobuthylamin, welches krystallinisch ist, Flüssigkeiten von starkem Lichtbrechungsvermögen dar, die von grosser Beständigkeit gegen Wasser, wässrige Alkalien und Säuren sind. Mit Wasserdämpfen sind sie leicht und unzersetzt flüchtig, desgleichen auch unter vermindertem Druck. Durch ersteren Umstand gelang es mir mit Leichtigkeit, völlig analysenreine teils nach Kampfer und Knoblauch riechende Verbindungen mit fast quantitativer Ausbeute zu erhalten. Die Chloratome sind in allen Fällen durch Alkoholreste, Phenolreste und durch solche der aromatischen Amine, sowie des Piperidins leicht ersetzbar.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Diäthylamin.

Ein Vorversuch zur Darstellung eines primären Diäthyl-N-Sulfochlorphosphins, der durch einfaches Mischen von Phosphorsulfochlorid und Diäthylamin in der Kälte ausgeführt wurde, zeigte, dass die Einwirkung der Körper gegen einander unter ziemlich heftiger Reaktionserscheinung vor sich ging.

Zur näheren Ausführung des Versuchs wurden zwei Moleküle (29,2 g) Diäthylamin unter starker Abkühlung und fortwährendem Schütteln in kleinen Portionen zu einem Molekül (33,8 g) Phosphorsulfochlorid gefügt.

Nach Hinzufügung der ersten Tropfen von Diäthylamin trat bereits die Ausscheidung von salzsaurem Diamin ein, dessen Menge sich nach Beendigung der Reaktion derartig vermehrt hatte, dass sie dem Reaktionsprodukt eine gelatinöse Kon-

sistenz und Aussehen verlieh. Da sich jedoch noch ein starker Geruch nach Diäthylamin bemerkbar machte, brachte ich die Masse zur vollständigen Beendigung der Reaktion in ein Rohr, das, an beiden Enden zugeschmolzen, ungefähr 24 Stunden einer Temperatur von 120° C. ausgesetzt wurde.

Nach dem Erkalten befand sich in demselben eine goldgelbe, gelatinöse Masse ohne bestimmte Struktur, die weder in Wasser noch in Äther sich vollends löste. Erst mit Alkohol versetzt, fand Lösung statt. Es handelte sich nun darum, den Körper, der nach obigen Molekularverhältnissen die Formel $N(C_2H_5)_2PSCl_2$ haben konnte, vom salzsauren Diäthylamin zu trennen. Das Gemenge wurde deshalb mit salzsaurem Wasser versetzt und so lange geschüttelt, bis alles salzsaure Salz gelöst war. Das auf dem Boden befindliche rotbraune Öl, welches das primäre Diäthylamin-N-Sulfochlorphosphin darstellte, wurde mit Äther aufgenommen und über Kaliumkarbonat getrocknet. Nach Verlauf von 12 Stunden wurde die Flüssigkeit abgegossen, filtriert und der Äther soweit abdestilliert, dass nur minimale Mengen desselben in dem Phosphin vorhanden sein konnten. Dieser Rückstand wurde hierauf, um eine etwaige Zersetzung möglichst zu verhüten, der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, unter Anwendung von Kapillare.

Zuerst erhielt ich einige Tropfen einer hellen Flüssigkeit, die sich bei einer näheren Untersuchung als unverändertes Phosphorsulfochlorid erwiesen.

Als sich alsdann die Temperatur schnell steigerte, wurde die Vorlage gewechselt. Bei 100 bis 110° C. und 20 mm Druck ging eine farblose etwas trübe Flüssigkeit über. Der Inhalt des Kolbens, der bei Beginn der Fraktion ziemlich stark stiess, verwandelte sich in eine braunrote blasige Masse, die beim Erkalten glasartig erstarrte. Das Destillat, welches infolge der bei 135° C. eingetretenen Zersetzung des Kolbeninhalts einen schwefelwasserstoffartigen Geruch angenommen hatte, besass den schon vorher festgestellten Kamphergeruch in noch grösserem Masse.

Allem Anschein nach hatte ich noch nicht ein vollständig analysenreines Phosphin vor mir, was schon durch eine nach 24stündigem Stehen eingetretene Ausscheidung von salzsaurem Diäthylamin hervorging.

Ich unterwarf das abermals mit Äther verdünnte und filtrierte Destillat einer Fraktion im Vakuum. Das Thermometer stieg schnell auf 100° C., bei welcher Temperatur unter 11 mm Druck ziemlich konstant eine klare farblose und lichtbrechende Flüssigkeit überging.

Der Endpunkt der Destillation konnte in dem Augenblick festgestellt werden, in welchem der im Fraktionskolben befindliche Inhalt allmählich eine dunkle Färbung anzunehmen und unter starkem Aufblähen weissliche Dämpfe zu entwickeln begann.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Verbrennung:

0,2588 g angewandter Substanz ergaben 0,1207 g

H_2O und 0,2227 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 23,45 % C und 5,17 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,1579 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 745 mm und einer Temperatur von 21° C. = 10,2 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 7,20 % N.

Phosphorbestimmung:

0,3863 g Substanz ergaben 0,2079 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 15,01 % P.

Schwefelbestimmung:

0,3863 g angewandter Substanz ergaben 0,4497 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 15,86 % S.

Chlorbestimmung I:

0,423 g angewandter Substanz ergaben 0,5784 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 34,44 % Cl.

Chlorbestimmung II:

0,3863 g angewandter Substanz ergaben 0,5465 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 34,92 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C 23,30	23,45	— %
H 4,85	5,17	— „
N 6,79	7,20	— „
P 15,04	15,01	— „
S 15,53	15,86	— „
Cl 34,46	34,44	34,72 „

Der Analyse entsprechend, musste also die Verbindung $PSCl_2N(C_2H_5)_2$ entstanden sein. Mithin war die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf Diäthylamin in dieser Weise erfolgt:

$$2\,NH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + PSCl_3 = PSCl_2N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} +$$

$$NH<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} HCl.$$

Das N-Dichlorsulfophosphin des Diäthylamin bildet eine klare, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von intensiv kampherähnlichem Geruch mit einem specifischen Gewicht von 0,1050 bei 15° C. Temperatur. In Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform ist das Sulfophosphin leicht, in Wasser dagegen absolut unlöslich, desgleichen auch in Salzsäure und verdünnter Natronlauge. Mit konzentrierter Natronlauge längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt, erfolgt gänzliche Zersetzung der Verbindung in Diäthylamin, Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff

$$PSCl_2N(C_2H_5)_2 + 7\,NaOH = Na_3PO_4 + Na_2S + 2\,NaCl + NH(C_2H_5)_2 + 3\,H_2O.$$

Da dieser Körper von ausserordentlicher Beständigkeit ist und die Eigenschaft besitzt, mit Wasserdampf sich zu verflüchtigen, ist folgende Darstellungsweise des Diäthylamin-N-Sulfochlorphosphins sowie sämtlicher N-Sulfochlorphosphine der sekundären Amine als die beste und bequemste zu bezeichnen:

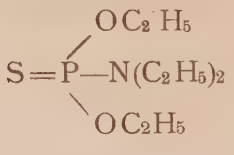
Ein Molekül Phosphorsulfochlorid wurde mit zwei Molekülen Diäthylamin in einen Kolben zusammengebracht und zwei Stunden im Ölbade auf 120° C. erhitzt. Nach Trennung des salzsauren Salzes wurde das betreffende N-Sulfochlorphosphin vermittelst eines kräftigen Wasserdampfstromes über-

destilliert, mit Äther extrahiert, getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen.

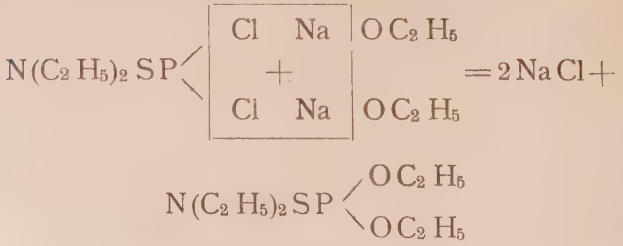
Ich erhielt auf diese Weise nicht allein ein durchaus analysenreines Produkt, sondern auch eine nahezu quantitative Ausbeute dieses Körpers.

Derivate des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins.

Diäthylester des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins.



Die Vereinigung von 1 Molekül N-sulfochlorphosphin und 2 Molekülen Natriumalkoholat erfolgt unter Bildung des Esters und Chlornatrium nach folgender Gleichung:



In 27 g absoluten Äthylalkohol wurden unter Anwendung von Kühlvorrichtung 1,2 g metallisches Natrium gelöst.

In diese etwas trübe Lösung, die einem Gehalte von etwa 3,4 g Natriumalkoholat entsprach, wurde eine alkoholische Lösung von 5 g des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins eingetragen, nach deren Mischung, unter Erwärmen des mit einem Steigerohr versehenen Kölbchen, ein weisser Niederschlag von dem sich bildenden Chlornatrium entstand. Hierauf wurde die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde im schwachen Sieden erhalten, wodurch der anfangs noch farblose Inhalt jetzt eine schwach gelbe Farbe angenommen hatte. Zur Trennung vom überschüssigen Alkohol wurde der Inhalt im Scheidetrichter mit Wasser versetzt und geschüttelt, wobei sich der Ester als ein schwach gelbes Öl am Boden abschied. Derselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt, vom Wasser getrennt und zum völligen Trocknen mit kohlensaurem Kali versetzt. Nach häufigem Umschütteln und 12stündigem Stehen wurde der Äther abdestilliert und das völlig salzsäurefreie Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Es destillierte in Gestalt eines farblosen Öles bei einer Temperatur von 110° C. unter 20 mm Druck über.

Die Thatsache bewies die Richtigkeit der von F. Hofmann[1] angeführten Behauptung, dass derartige Ester nur glatt und unzersetzt im luftverdünnten Raum destillierbar seien, wenn sie vollkommen chlorfrei sind.

Der Äthylester ist mit Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol in jedem Verhältnis mischbar,

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

unlöslich in Wasser. Verdünnte Säuren sowohl, als auch Akalien vermögen ihn nicht zu zersetzen. Geruch angenehm aromatisch, Reaktion neutral mit einem specifischen Gewicht von 1,0056 bei 15° C.

Die Analyse ergab:

0,2123 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,3382 g CO_2 und 0,1680 g H_2O, entsprechend 0,0922 g Kohlenstoff und 0,0186 g Wasserstoff. Umgerechnet: 43,42 % C und 8,76 % H.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(C_2H_5)_2SP\begin{cases}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{cases}$	
C = 43,17 %	43,42 %
H = 8,81 „	8,76 „

Di-Anilid des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S = P\begin{cases}C_6H_5NH\\N(C_2H_5)_2.\\C_6H_5NH\end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 4 g des Diathylamin-N-sulfochlorphosphins mit 7,2 g wasserfreiem Anilin zusammengebracht, worauf erst nach einigem Erwärmen eine schwache Einwirkung zu bemerken war. Dieses Gemisch wurde zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 120° C. im Schiessofen erhitzt, welches nach dem Erkalten eine schwach grüne gelatinöse Masse ergab. Dieselbe

wurde nach gründlichem Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser, welches die Trennung des salzsauren Anilins bezwecken sollte, auf ein glattes Filter gebracht und so lange mit destilliertem Wasser an der Saugpumpe behandelt, bis eine Probe der weisslichen Krystallmasse keine Chlorreaktion mehr gab.

Die Reaktion ging nach folgender Gleichung von statten:

$$N(C_2H_5)_2SP\begin{vmatrix} & & HHNC_6H_5 \\ Cl & H & HNC_6H_5 \\ Cl & H & HNC_6H_5 \\ & & HHNC_6H_5 \end{vmatrix} =$$

$$N(C_6H_5)_2SP\begin{matrix} HNC_6H_5 \\ HNC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2NC_6H_5, HCl.$$

Wie aus obiger Formel ersichtlich ist, mussten auf 1 Molekül des N-Sulfochlorphosphins 4 Moleküle Anilin kommen, was die Bildung des leichtlöslichen salzsauren Anilin zur Folge hatte.

Das Anilid krystallisierte aus einer konzentrirten alkoholischen Lösung in schönen farblosen Krystallen, die durch Trocknen auf porösen Thonplatten in tadelloser Reinheit gewonnen wurden. Es schmilzt bei 130° C. Unlöslich in Äther und Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Chloroform und Xylol.

Bei der Analyse lieferten 0,1424 g Substanz bei 11° C. und 749 mm Barometerstand 15,6 ccm, ent-

sprechend 0,01833 g Stickstoff. In Prozenten ausgedrückt 12,87% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(C_6H_5)_2SP\begin{matrix}/HNC_6H_5\\\backslash HNC_6H_5\end{matrix}$	
N = 13,16%.	12,87%.

Di-Paratoluid des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S=P\begin{matrix}/pC_6H_4CH_3NH\\-N(C_2H_5)_2\\\backslash pC_6H_4CH_3NH.\end{matrix}$$

Die Einwirkung des p-Toluidins auf das primäre Sulfochlorphosphin des Diäthylamins ging in ähnlicher Weise vor sich, wie bei der Darstellung des entsprechenden Anilids. Vier Moleküle des p-Toluidins wurden mit einem Molekül des Chlorids zusammengebracht und einige Zeit gelinde erwärmt. Das p-Toluid schied sich hierauf bald als eine weissliche Krystallmasse aus, welche wie das Anilid mehrere Male ausgekocht wurde. Das auf einer porösen Thonplatte getrocknete Krystallmehl wurde in absolutem Alkohol gelöst, nach dessen Verdunsten im Exsikkator schöne durchsichtigte Krystalle in Form von kleinen Sternen hinterblieben, welche einen Schmelzpunkt zwischen 112 und 113° C. besassen, während die aus dem Wasser erhaltenen noch nicht ganz reinen Krystalle ihren Schmelzpunkt um 104° C. herum hatten.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2053 g Substanz lieferten bei 12° C. und 747 mm Barometerstand 20,5 ccm, entsprechend 0,02394 g Stickstoff.

In Prozenten ausgedrückt 11,66% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(C_6H_5)_2SP\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3\end{matrix}$	
N = 12,10%.	11,66%.

Di-Piperid des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S=P\begin{matrix}NC_5H_{10}\\N(C_2H_5)_2\\NC_5H_{10}\end{matrix}.$$

Da sich, wie oben bewiesen, die Chloratome des Diäthylamin-N-Dichlorsulfophosphins mit geringer Mühe durch Reste des Anilins und seiner Homologen ersetzen lassen, so lag, nach den Untersuchungen von A. Michaelis und Schröter[1], ferner nach denen von P. Otto[2] und Kärsten[3] zu schliessen, die sämtlich Piperidinverbindungen in Form von schön krystallisierenden Körpern erhalten haben, die Möglichkeit nahe, ein Piperid obiger Säure darzustellen. Es wurden zu diesem Zwecke 1 Molekül des Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins mit vier Molekülen Piperidin in einem Kolben zusammengebracht.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 27, 494.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. 28, 1237.

Es trat hier schon ohne Erwärmen eine Reaktion ein, wodurch sich die Darstellung dieser Verbindung wesentlich von der der anderen gemischten tertiären Sulfophosphinen von Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin unterschied.

Nachdem noch 6 Stunden im Wasserbade erhitzt worden war, schien die Einwirkung durch Festwerden des Kolbeninhalts beendet. Derselbe wurde mit absolut wasserfreiem Äther versetzt und das in demselben lösliche Piperid von dem unlöslichen salzsauren Salz durch Filtration getrennt. Diese Prozedur wurde so lange vorgenommen, als noch die Gegenwart von salzsaurem Piperidin zu konstatieren war. Nach dem Verdunsten des Äthers im Exsikkator hinterblieb ein dickflüssiges Öl von schön gelber Farbe, aus welchem sich nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure farblose Krystalle abschieden.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Phosphorbestimmung:

0,2670 g angewandter Substanz ergaben 0,0970 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,44% P.

Stickstoffbestimmung:

0,1370 g angewandter Substanz lieferten bei 13° C. Temperatur und 751 mm Baromerstand 15,4 ccm Stickstoff, was in Prozenten ausgedrückt 13,18% N ergeben.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(C_2H_5)_2SP<\begin{matrix}NC_5H_{10}\\NC_5H_{10}\end{matrix}$	
P = 10,16%	10,44%
N = 13,76 „	13,18 „

Wie aus der Analyse ersichtlich, ist thatsächlich das Dipiperidin des Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins vorhanden, dessen Reaktionsverlauf folgende Gleichung wiedergiebt:

$$S = P \begin{cases} Cl \\ N(C_2H_5)_2 \\ Cl \end{cases} + 4\,HNC_5H_{10} =$$

$$S = P \begin{cases} NC_5H_{10} \\ N(C_2H_5)_2 \\ NC_5H_{10} \end{cases} + 2\,HNC_5H_{10}, HCl.$$

Dasselbe krystallisiert in farbloser hexagonaler Form. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Von Alkalien wird es nicht angegriffen, desgleichen nicht von verdünnten Säuren. Der Schmelzpunkt liegt bei 26° C.

Einwirkung von Diisobutylamin auf primäres Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin.

$$S = P\begin{cases} N(i\,C_4H_9)_2 \\ -N(C_2H_5)_2. \\ N(i\,C_4H_9)_2 \end{cases}$$

Zur Darstellung dieses gemischten tertiären Körpers wurden 1 Molekül des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins und 4 Moleküle Diisobutylamin in Wechselwirkung gebracht.

4 g $N(C_2H_5)_2PSCl_2$ wurden direkt mit 12 g $NH(C_4H_9)_2$ in einer Röhre gemischt und nach deren Verschluss im Schiessofen zwei Stunden lang bis zu 140° C. erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich eine halbfeste gelatinöse Masse von schwach gelblichem Aussehen gebildet, die mit Wasser und Äther aufgenommen und gelöst wurde. Die ätherische Lösung wurde vermittelst eines Scheidetrichters von dem wässrigen Teil getrennt und durch 24stündiges Stehen über getrocknetem Kaliumkarbonat entwässert.

Es resultierte nach Verdunsten des Äthers ein schön gelbes Öl mit einem specifischen Gewicht von 1,0023 bei 15° C.

Bei der Darstellung dieser Verbindung, die nach folgender Gleichung verlief

$$N(C_2H_5)_2PSCl_2 + 4HN(C_4H_9)$$
$$= N(C_2H_5)_2PS\begin{cases} N(C_4H_9)_2 \\ N(C_4H_9)_2 \end{cases} + 2HN(C_4H_9)_2HCl,$$

ist darauf zu achten, dass das durch Erhitzen erhaltene Reaktionsprodukt eine Temperatur von 150° C. nicht übersteigt, da eine sofortige Zersetzung desselben erfolgen wird. Eine Destillation im luftverdünnten Raume war gleichfalls resultatlos, indem baldige Zersetzung stattfand.

Er ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, durch verdünnte Alkalien und Säuren wird er nicht angegriffen.

Schwefelbestimmung:

0,2611 g angewandter Substanz ergaben 0,1650 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 8,65% S.

Verbrennung:

0,1179 g Substanz lieferten 0,2647 g CO_2 und 0,1224 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 61,22% C und 11,62% H.

Berechnet für:	Gefunden:
$S=P\begin{cases} N(iC_4H_9)_2 \\ -N(C_6H_5)_2 \\ N(iC_4H_9)_2 \end{cases}$	
P = 8,69%	8,65%
C = 61,50 „	61,22 „
H = 11,76 „	11,62 „

Dihydracid des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} NH\,NH\,C_6H_5 \\ -N(C_2H_5)_2. \\ NH\,NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

Nachdem von Oster[1] gezeigt worden ist, dass durch Einwirkung gewisser anorganischer Chloride auf Phenylhydrazin Hydrazone und Hydracide[2] sich bilden, stellte ich, gestützt auf die Ergebnisse F. Hofmann's[3], Versuche über die Reaktionsfähigkeit des Phenylhydrazin auf Diäthylamin-N-sulfodichlorphosphin an. — Es wurden zu diesem Zwecke dieselben molekularen Mengenverhältnisse wie bei der Darstellung obiger Verbindungen genommen, infolgedessen die Reaktion nach folgendem Schema verlief:

$$N(C_2H_5)_2PSCl + 4NH_2NHC_6H_5 = 2NH_2NHC_6H_5HCl + N(C_2H_5)_2PS \begin{cases} NH\,NH\,C_6H_5 \\ NH\,NH\,C_6H_5. \end{cases}$$

5 g primäres Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin wurden mit 10,5 g Phenylhydrazin, welches vorher frisch fraktioniert worden war, in einem Kölbchen zusammengebracht und vorsichtig über einer Flamme gelinde erwärmt. Unter lebhafter Reaktion ging die

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1890.

[2]) Verbindungen des Phenylhydrazin mit Säureradikalen, welche sich derartig bilden, dass das Hydroxyl des Carboxyls mit einem „H" des Amids als Wasser austritt, z. B.: $C_6H_5NHNH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NHNHCOOH_3 + H_2O$.

[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Bildung des Dihydracids und des salzsauren Phenylhydrazins vor sich. Das Reaktionsprodukt wurde eine Stunde sich selber überlassen, alsdann in Wasser geschüttet und eine Zeit lang gekocht. Hierauf wurde die weissrötlich aussehende Masse, welche nach dem Erkalten eine ziemlich feste Konsistenz angenommen hatte, auf ein glattes Filter gebracht und so lange mit salzsäurehaltigem und später mit destilliertem Wasser gewaschen, als noch Spuren von Chlor oder Phenylhydrazin nachweisbar waren. Der Kuchen wurde bei niederer Temperatur getrocknet, in Alkohol gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach einigen Tagen hatten sich kleine würfelförmige Krystalle ausgeschieden, die, anfangs farblos, nach einiger Zeit besonders an der freien Luft ein schwach rotes Aussehen erhielten.

Das Dihydracid des Diäthylamin-N-sulfophosphins ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Essigäther und Benzol dagegen leicht. Es schmilzt bei 99—100° C.

Bei der Analyse lieferten 0,1701 g Substanz mit Kupferoxyd aus Bleichromat verbrannt, bei 14° C. und 743 mm Barometerstand 33 ccm N, entsprechend 0,03794 g N.

Umgerechnet auf Prozente: 22,30% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$S=P-N(C_2H_5)_2$ mit zwei $NHNHC_6H_5$	
N = 22,90%.	22,30%.

Phenylester des primären Diathylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} C_6H_5O \\ N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_5O \end{cases}$$

Die Herstellung dieses Esters stützte sich im allgemeinen auf die Versuche von Schultze[1] und P. Otto[2], welche bei einer gewissen Temperatur 2 Moleküle Phenol auf ein Molekül Anilin-N-oxychlorphosphin resp. Diphenylamin-N-oxychlorphosphin einwirken liessen, wobei unter heftiger Reaktion eine starke Entwickelung von Salzsäuregas stattfand. Als Endprodukt erhielten sie teils ein dickes Öl, teils eine feste Masse, welche mit Alkohol aufgenommen wurden. Der Ester krystallisierte aus diesen Lösungen in farblosen Krystallen.

Wie Otto bei der Darstellung seines Phenylesters die Anwendung eines völlig wasserfreien Phenols für notwendig gefunden hat, so wurden zur Darstellung des obigen Esters 4 g primäres Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin mit 2 g im luftverdünnten Raume fraktioniertes Phenol zusammengebracht. Anfangs schien keine Reaktion eintreten zu wollen; nach einigem Steigen der Temperatur jedoch war eine schwache Salzsäureentwickelung zu beobachten. Das Gemisch wurde nun in einem Rohre eingeschlossen und 2 Stunden im Schiessofen auf 150° C. erhitzt. Nach dem Erkalten entwich beim

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Öffnen der Röhre unter Druck Salzsäuregas, der Inhalt war erstarrt und hatte eine braune Farbe angenommen. Das Reaktionsprodukt wurde in 96% Alkohol gelöst und zwecks Krystallisation über Schwefelsäure bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit hatten sich aus der Lösung schöne sternförmige Krystalle ausgeschieden. Dieselben wurden auf Thonteller gebracht und im Schwefelsäureexsikkator getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Verbrennung:

0,1864 g angewandter Substanz ergaben 0,1044 g H_2O und 0,4029 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 6,22% H und 59,09% C.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$S = P(OC_6H_5)_2N(C_2H_5)_2$	
H =	6,23%	6,22%
C =	59,80 „	59,05 „

Wie aus der Analyse ersichtlich, ist in der That der Phenylester entstanden. Derselbe stellt einen schön krystallinischen Körper dar, welcher nach wiederholter Umkrystallisation in Alkohol ein farbloses mikrokrystallinisches Aussehen erhält und bei 69—70° C. schmilzt. In Äther, Alkohol und Benzol ist er löslich, in Wasser unlöslich. Gegen Reagenspapier zeigt er sich neutral.

Darstellung des sekundären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins.

Die in der Einleitung kurz erwähnten Versuche von Anschütz und Emery über die Darstellung eines sekundären Phenyl-N-sulfochlorphosphins liessen erwarten, dass sich die Bildung eines gleichen N-sulfochlorphosphins des Diäthylamins in ähnlicher Weise vollziehen würde, wie die von A. Michaelis und von Soden[1] und später von Schulze[2] eingehender studierten sekundären N-Oxychlorphosphine des Anilins.

Letzterer wandte hierbei 2 Moleküle reines salzsaures Anilin an, die er mit 1 Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Er erhielt ein Gemisch von primärem und sekundärem Anilin-N-oxychlorphosphin, die durch Wasser getrennt werden konnten.

Die von P. Otto[3] angestellten Versuche zur Darstellung eines sekundären Diphenylamin-N-oxychlorphosphins zeigten jedoch, dass die Bildung eines sekundären Körpers nicht immer eine gleichmässige war, mitunter sogar, wie Otto in diesem Falle bewies, eine resultatlose blieb.

---

[1]) Annalen 229, 335.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Wie unten angegeben, gelang es thatsächlich, eine Verbindung zu erhalten, deren Reaktionsverlauf nach folgendem Schema von statten ging:

$$N(C_2H_5)_2PSCl_2 + 2\,NH(C_2H_5)_2 = PSCl[N(C_2H_5)_2]_2 + NH(C_2H_5)_2HCl.$$

Allerdings konnte auf die Darstellungsmethode von Schulze nicht näher eingegangen werden, da das salzsaure Diäthylamin mit Phosphorsulfochlorid beim Erhitzen nicht reagierte. Es wurden deshalb folgende Versuche angestellt:

I.

Vier Moleküle Diäthylamin und ein Molekül Phosphorsulfochlorid, welche zur Verminderung der Reaktionsfähigkeit mit einer geringen Menge Äther verdünnt worden sind, wurden in einer beiderseitig zugeschmolzenen Röhre 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war kein Druck zu bemerken. Der Röhreninhalt, welcher ein hellgelbes Aussehen besass und von gelatinöser Konsistenz war, hatte neben einem stark kampherartigen Geruch noch den des Diäthylamins. Ein Beweis, dass die Reaktion noch nicht vollständig beendigt war. Es wurde nun diese Masse einem abermaligen 24 stündigen Erhitzen, jedoch im Schiessrohre, auf 120° C. ausgesetzt. Die Untersuchung des Inhalts ergab wiederum obige Produkte, woraus zu schliessen war, dass auch durch ein Erhöhen der Wärme eine den Molekularverhältnissen entsprechende Einwirkung nicht stattgefunden hatte. Bei noch weiterem Erhitzen auf 160° C. erfolgte Zersetzung. Als Endprodukt

resultierte der bei 105° C. unter 20 mm Druck überdestillierende Körper der primären Verbindung. Der Prozess musste demnach so stattgefunden haben, dass ein Molekül des Diäthylamins mit einem Molekül des Phosphorsulfochlorids Diäthylamin-N-sulfodichlorphosphin gebildet und die freiwerdende Salzsäure das zweite Molekül Diäthylamin in salzsaures Salz umgewandelt hat, während zwei Moleküle Diäthylamin unzersetzt blieben.

$$4\,NH(C_2H_5)_2 + PSCl_3 = N(C_2H_5)_2PSCl_2 + NH(C_2H_5)_2HCl + 2\,NH(C_2H_5)_2.$$

II.

Der zweite Versuch wurde derartig vorgenommen, dass man, vom Diäthylamin-N-sulfodichlorphosphin ausgehend, auf diesen Körper 2 Moleküle Diäthylamin einwirken liess. Bei unbedeutender Wärmeentwicklung entstand eine dickflüssige, halbkrystallinische, weissliche Masse, die nach einiger Zeit fest wurde und ein gelatinöses Aussehen annahm. Das Reaktionsprodukt wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3 Stunden im Ölbade bei 120° C. erhitzt. Die anfangs weissliche Masse ging bei zunehmender Wärme in die einer goldgelben über, welche den vorher noch anhaftenden Geruch nach primärem Sulfochlorphosphin verloren und dafür einen angenehm aromatischen angenommen hatte. Mit Äther und salzsaurem Wasser geschüttelt, wurde die ätherische Flüssigkeit abgehoben, mit kohlen-

saurem Kalium getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers im evakuierten Exsikkator hinterblieb eine gelbe, ölige Flüssigkeit, welche specifisch schwerer als Wasser und in demselben unlöslich war. Vermittelst eines kräftigen Wasserdampfstromes ging ein farbloses Öl über, welches mit Äther aufgenommen und über Kaliumkarbonat getrocknet wurde. Es resultierte eine farblose lichtbrechende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. In Äther, Alkohol und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar. Die Reaktion war eine vollkommen neutrale. —

Verbrennung:

0,1380 g angewandter Substanz ergaben 0,1161 g H_2O und 0,2027 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 9,34% H und 40,00% C.

Stickstoffbestimmung:

0,2372 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 765 mm und einer Temperatur von 22° C. = 25,4 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 12,20% N.

Chlorbestimmung:

0,2162 g angewandter Substanz lieferten 0,1282 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 14,66% Cl.

Phosphorbestimmung:

0,2231 g angewandter Substanz lieferten 0,1009 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 0,0281 g P. Umgerechnet 12,59% P.

Berechnet für:	Gefunden:
$PSCl[N(C_2H_5)_2]_2$	
P = 12,78 %	12,59 %
Cl = 14,63 „	14,66 „
N = 11,93 „	12,20 „
C = 39,59 „	40,00 „
H = 8,20 „	9,34 „

Es sei an dieser Stelle noch ein dritter Darstellungsversuch des sekundären Sulfophosphins erwähnt, der durch Zusammenbringen der primären Verbindung mit der tertiären erfolgte.

Diese Methode, welche gelegentlich bei der Herstellung des tertiären Diisobutylamin-N-sulfophosphinoxyds benutzt wurde, hatte vor der oben besprochenen den Vorzug, dass man auf bequemem Wege eine ziemlich quantitative und völlig analysenreine Ausbeute erhielt.

Mit Wasserdampf überdestilliert, resultierte obiger Körper mit gleichen physikalischen Eigenschaften.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Dipropylamin.

In ganz analoger Weise, wie man zum primären Diäthylamin - N - sulfochlorphosphin gelangt, erhält man auch die Dipropylaminverbindung dieses Sulfochlorphosphins.

Zu seiner Darstellung wurden 2 Moleküle = 30,0g Dipropylamin mit 1 Molekül = 25,5 g Phosphorsulfochlorid in Wechselwirkung gebracht. Diese Reaktion, welche in einer Eismischung vorgenommen wurde, erwärmte man in einem Ölbade am Rückflusskühler 24 Stunden, wobei die Temperatur des Bades ziemlich konstant zwischen 100^0 und 120^0 C. erhalten wurde. Die resultierende gelatinöse, schwach gelblich gefärbte Masse wurde zur Entfernung des salzsauren Dipropylamins mit Äther und salzsaurem Wasser gehörig geschüttelt, die ätherische Lösung von der wässrigen abgehoben, und nach dem Verdunsten des Äthers, wodurch ein gelbbraunes Öl hinterblieb, wurde das Sulfophosphin vermittelst eines starken Wasserdampfstromes als ein schwachgelbes Öl, specifisch schwerer als Wasser, überdestilliert.

Das mit Äther extrahierte Destillat wurde über Kaliumkarbonat getrocknet und zur Verdunstung des Äthers im Exsikkator bei Seite gestellt. Das Ergebnis war eine ölige, goldgelbe Flüssigkeit, die der Vakuum-

destillation aus dem Paraffinbade unterworfen wurde. Zwischen 132° bis 134° C. bei 15 mm Druck ging eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit über; die Temperatur des Paraffins erreichte 160° C.

Die Analysen — nach Carius ausgeführt — lieferten folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,1862 g Substanz geben bei 11° C. und 767 mm Barometerstand 10 ccm N, entsprechend 0,01203 g N. In Prozenten ausgedrückt 6,46% N.

Chlorbestimmung:

0,1846 g Substanz liefern 0,2232 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 0,0552 g Cl. Umgerechnet 29,88% Cl.

Schwefelbestimmung:

0,1846 g Substanz liefern 0,1879 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 0,0258 g S. Umgerechnet 13,97% S.

Phosphorbestimmung:

0,1846 g Substanz ergeben 0,0906 g $Mg P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von 0,0253 g P. Umgerechnet 13,17% P.

Verbrennung:

0,2017 g angewandter Substanz ergeben 0,1055 g H_2O und 0,2340 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 0,01172 g H und 0,0638 g C. In Prozenten umgerechnet 5,81% H und 31,63% C.

Berechnet für: $PSCl_2N(C_3H_7)_2$	Gefunden:
N = 5,98%	6,46%
Cl = 30,34 „	29,88 „
S = 13,67 „	13,97 „
P = 13,24 „	13,17 „
C = 32,47 „	31,63 „
H = 5,98 „	5,81 „

Das primäre Dipropylamin-N-sulfochlorphosphin unterscheidet sich von dem primären Sulfophosphin des Diäthylamin durch sein specifisches Gewicht und Geruch, ersteres beträgt bei 15° C. 1,0770. Während die Diäthylverbindung intensiv nach Kampher riecht, zeichnet sich dieses Sulfophosphin durch einen schwach aromatischen Geruch aus. Es mischt sich in jedem Verhältnis mit Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Xylol. — Verdünnte Säuren und Alkalien wirken auf den Körper nicht ein. Konzentrierte Salpetersäure und Natronlauge jedoch ermöglichen eine Zersetzung; Natronlauge im gleichen Sinne wie bei der primären Verbindung des Diäthylamins erwähnten Spaltung in HS, H_3PO_4, HCl und Dipropylamin.

Derivate des primären Dipropylamin-N-sulfochlorphosphins.

Dianilid des primären Dipropylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S=P\begin{cases}HNC_2H_5\\N(C_3H_7)_2\\HNC_6H_5\end{cases}$$

Die Vereinigung von 1 Molekül N-sulfochlorphosphin und 4 Molekülen Anilin erfolgt unter Bildung des Anilids und salzsauren Anilins nach folgender Gleichung:

$$N(C_3H_7)_2PSCl_2 + 4C_6H_5NH_2 = 2C_6H_5NH_2HCl + N(C_3H_7)_2PS<\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH.\end{matrix}$$

4 g Dipropylamin-N-sulfodichlorphosphin wurden zu 6,5 g Anilin gefügt und über einer Gasflamme vorsichtig erwärmt, wobei erst nach längerem Erwärmen eine Einwirkung der Körper zu konstatieren war. Zur Beendigung der Reaktion wurde die in einem Kolben befindliche Masse 2 Stunden lang an einem Rückflusskühler im Ölbade bis 130° C. erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer braun aussehenden Krystallmasse, welche zur Entfernung des salzsauren Anilins wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde. Das im warmen Zustand dickflüssige Anilid wurde in Eiswasser ge-

schüttet. Es schieden sich sofort hellgrüne Blättchen ab, welche man zur Entfernung des noch anhaftenden Anilins auf ein glattes Filter brachte und so lange absaugen liess, bis die Krystalle eine weisse Farbe angenommen hatten. Einmal aus Petroläther umkrystallisiert, schieden sich weisse silberglänzende Blättchen ab, die bei 145° C. schmolzen.

Phosphorbestimmung:

0,2271 g angewandter Substanz ergaben 0,0718 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,02005 g P. Umgerechnet 8,82 % P.

Berechnet für:	Gefunden:
$S=P\begin{cases}NHC_6H_5\\ -N(C_3H_7)_2\\ NHC_6H_5\end{cases}$	
P = 8,95 %.	8,82 %.

Das Dianilid ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. Kocht man es mit Wasser, so verliert es seine feste Konsistenz und nimmt die einer ölartigen an, die jedoch nach dem Erkalten wieder in die erstere Form zurückgeht. —

Dihydracid des primären Dipropylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S=P\begin{cases}NH\,NH\,C_6H_5\\ -N(C_3H_7)_2.\\ NH\,NH\,C_6H_5\end{cases}$$

Die Einwirkung des primären Dipropylamin-N-sulfochlorphosphins auf Phenylhydrazin verläuft im allgemeinen ähnlich der des Phosphins der Diäthyl-

aminverbindung. Auch hier wurde auf 1 Molekül des primären Körpers 4 Moleküle Phenylhydrazin angewandt, um das Dihydracid zu erhalten.

Man liess auf 4 g primäres Dipropylamin-N-sulfochlorphosphin 7,5 g Phenylhydrazin in der Weise einwirken, dass beide Reagentien, mit wasserfreiem Äther verdünnt, langsam mit einander vermischt werden, worauf nach sehr gelindem Erwärmen und einstündigem Stehenlassen sich grosse Mengen einer schwachroten, flockigen Masse ausschieden. Der Äther, welcher Spuren von Phenylhydrazin enthielt, wurde abfiltriert, die zurückbleibende Masse mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und auf dem Filter mit warmem Wasser so lange ausgewaschen, bis alles salzsaure Phenylhydrazin in Lösung gegangen ist. Der getrocknete Rückstand wurde in Alkohol gelöst, woraus er in kleinen weissen Blättchen auskrystallisierte, welche sich nach längerem Liegen an der Luft rötlich färben.

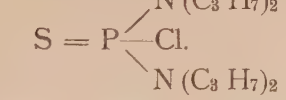
0,2232 g Substanz lieferten bei 13° C. und 746 mm Barometerstand 36 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 0,0417 g N, oder in Prozenten umgerechnet 18,68% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$PSN(C_3H_7)_2<\begin{matrix}NH\,NH\,C_6H_5\\NH\,NH\,C_6H_5\end{matrix}$	
N = 18,56%.	18,68%.

Das Dipropylamin-N-sulfophosphindihydracid ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, dagegen nicht in Äther, Benzol und Chloroform.

Der Schmelzpunkt liegt bei 196° C. Gegen heisses Wasser ist es sehr beständig, während Säuren es glatt in Phosphorsäure und Phenylhydrazin spalten.

Darstellung des sekundären Dipropylamin-N-sulfochlorphosphins.



Die Darstellung entspricht völlig der des sekundären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins.

6 g des primären Sulfophosphins und 9,5 g Dipropylamin liess man in einem beiderseitig geschlossenen Rohre bei einer Temperatur von 120° C. in Reaktion treten. Es entstand eine schwachgelbe, halbkrystallinische Masse, die nach Entfernung des salzsauren Dipropylamins ein goldgelbes, schwach nach Amin riechendes Öl lieferte. Dasselbe wurde nun aus dem Paraffinbade der Destillation im luftverdünnten Raume bei 12 mm Quecksilberdruck unterworfen. Bei einer Wärme des Paraffinbades von 135° C. ging zwischen 118° bis 120° C. eine farblose, schwach lichtbrechende und völlig geruchlose Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz über, eine braunrote, in der Kälte fest werdende, Masse zurücklassend.

Die Annahme, in der gewonnenen Substanz das primäre N-Sulfophosphin des Dipropylamin: $PSCl[N(C_3H_7)_2]$ zu besitzen, ist durch folgende Analyse bewiesen worden:

Chlorbestimmung:

0,1992 g angewandter Substanz ergeben 0,0784 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 0,0193 g Cl. In Prozenten umgerechnet: 9,73% Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,0797 g angewandter Substanz liefern bei 12° C. und 769 mm Barometerstand 5,3 ccm N, entsprechend 0,0063 g N. In Prozenten ausgedrückt: 7,98% N.

Verbrennung:

0,1649 g angewandter Substanz ergeben 0,1375 g H_2O und 0,2859 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 0,01527 g H und 0,07797 g C. Umgerechnet: 9,19% H und 47,28% C.

Berechnet für:	Gefunden:
$PS(N(C_3H_7)_2)_2Cl$	
Cl = 9,77%	9,73%
N = 7,71 „	7,98 „
C = 48,32 „	47,28 „
H = 9,36 „	9,19 „

Das sekundäre Dipropylamin-N-sulfochlorphosphin war leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, nicht löslich in Wasser und Eisessig. Verdünnten Säuren und Alkalien gegenüber war es beständig. Wie die primäre Sulfochlorphosphinverbindung, so war auch diese mit Wasserdämpfen flüchtig, wodurch es möglich sein wird, einen ziemlich analysenreinen Körper auf direktem Wege mit guter Ausbeute herzustellen. Sein spezifisches Gewicht, welches vermittelst eines Pyknometers ermittelt wurde, betrug bei 15° C. 1,0134.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Diisobutylamin.

Wie die primären N-Sulfochlorphosphine des Diäthylamin und Dipropylamin sich leicht durch einfaches Zusammenbringen äquimolekularer Mengenverhältnisse des Phosphorsulfochlorids mit dem betreffenden Amin herstellen lassen, so konnte man auch annehmen, dass die Darstellung eines primären Diisobutylamin-N-sulfochlorphins unter gleichen Verhältnissen sich vollziehen würde.

Es kamen deshalb wie oben 2 Moleküle Diisobutylamin und 1 Molekül Phosphorsulfochlorid in Anwendung:

$$2\,NH(C_4H_9)_2 + PSCl_3 = N(C_4H_9)_2PSCl_2 + NH(C_4H_9)_2HCl.$$

Da auch hier noch eine starke Reaktion zu konstatieren war, musste die Arbeit in einer aus schmelzendem Schnee und Chlorammonium hergestellten Kältemischung vorgenommen werden. Nach vollendeter Reaktion zeigte sich im Kolben eine grüngelbe, stark nach Knoblauch riechende, halbfeste Masse, aus der man nach Entfernung des salzsauren Diisobutylamins eine goldgelbe, ölartige Flüssigkeit erhielt. Dieses Produkt erstarrte nach einiger Zeit zu einer braungefärbten krystallinischen Masse. Das N-Sulfophosphin wurde alsdann in warmem Wasser

gelöst und vermittelst eines starken Wasserdampfstromes als ein schwach gelbes Öl überdestilliert, welches nach 24stündigem Stehen langsam erstarrte. Diese nunmehr völlig weisse Krystallmasse wurde auf einer porösen Thonplatte getrocknet und in heissem Eisessig gelöst. Nach einiger Zeit hatte sich ein schön weisser wachsartiger Krystallkuchen ausgeschieden. Derselbe wurde wiederholt mit Wasser ausgewaschen und über einer Schicht Natronkalk im evakuierten Exsikkator getrocknet.

Bei der Analyse ergaben:

Chlorbestimmung I:

0,2281 g angewandter Substanz lieferten 0,2535 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 0,06271 g Cl. In Prozenten ausgedrückt 27,05% Cl.

Chlorbestimmung II:

0,1571 g angewandter Substanz lieferten 0,1711 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 0,04232 g Cl. In Prozenten ausgedrückt 26,93% Cl.

Stickstoffbestimmung I:

0,1928 g angewandter Substanz ergaben bei 11° C. und 773 mm Barometerstand 8,4 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 1,0185 g N, oder in Prozenten umgerechnet 5,28% N.

Stickstoffbestimmung II:

0,1404 g angewandter Substanz ergaben bei 22° C. und 750 mm Barometerstand 7,3 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 0,008382 g N, oder in Prozenten umgerechnet 5,81% N.

Schwefelbestimmung:

0,1571 g angewandter Substanz lieferten 0,1352 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0185 g S. In Prozenten umgerechnet 11,77 % S.

Phosphorbestimmung:

0,2281 g angewandter Substanz lieferten 0,0964 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,02692 g P. In Prozenten umgerechnet 11,80 % P.

Verbrennung:

0,3220 g angewandter Substanz gaben 0,1905 g H_2O und 0,4360 g CO_2, entsprechend 0,0211 g H und 0,1189 g C. In Prozenten umgerechnet 6,55 % H und 36,92 % C.

Berechnet für: $S=P(Cl)(N(iC_4H_9)_2)Cl$		Gefunden: I.	II.
P	= 11,83 %	11,80 %	
S	= 12,21 „	11,77 „	
Cl	= 27,10 „	27,05 „	26,93 %
N	= 5,29 „	5,28 „	5,81 „
C	= 36,64 „	36,92 „	
H	= 6,87 „	6,55 „	

Das primäre Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin stellt einen schön krystallinischen Körper dar, der, in heissem Eisessig gelöst, nach einigem Stehen und Verdünnen mit Wasser grosse, farblose, schön glänzende Krystallblättchen ergab. Sie schmelzen essigsäurefrei bei 36° C. und destillieren unter einem

Drucke von 10 mm bei 150° C. unter nur geringer Zersetzung. Das Destillationsprodukt ging als ein gelbes äusserst dickflüssiges Öl über, welches mit der Zeit zu einer Krystallmasse erstarrte. Wie die vorigen primären Verbindungen zeichnete sich auch dieser Körper durch grosse Beständigkeit aus. Er wurde von Wasser weder in der Kälte noch beim Kochen verändert und angegriffen. Während mit alkoholischer Natronlauge durch längeres Kochen am Rückflusskühler der betreffende Ester gebildet wird, tritt beim längeren Erwärmen mit wässrigem Ätznatron vollständige Zersetzung in Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoffsäure und Diisobutylamin ein.

Der Versuch, aus dem primären Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin durch Ersetzen des Schwefels mit Sauerstoff das von Gemeiner[1] gefundene Diisobutylamin-N-oxychlorphosphin herzustellen, wurde nach folgender Weise vorgenommen: 5 g $PSCl_2N(C_4H_9)_2$, in Benzol gelöst, wurden mit einem geringen Überschuss von Quecksilberoxyd im Wasserbade längere Zeit erwärmt. Nach Verlauf von 4 Stunden war eine Entfärbung des gelben Gemenges in eine grau-schwarze zu konstatieren. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Erwärmen auf eine Dauer von 12 Stunden fortgesetzt. Der nunmehr zum grossen Teil schwarz aussehende Bodensatz, nach vorgenommener qualitativer Analyse aus Hg S bestehend, wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Aus dem Filtrat resultierte nach Ver-

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

dunsten des Benzols im evakuierten Exsikkator eine bräunliche, geruchlose Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz, die erst nach geraumer Zeit zu krystallisieren begann. Die nach monatelangem Trocknen auf porösen Thonplatten resultierende grün-weissliche krümliche Masse liess sich in schöner Form aus Äther umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 54° C. Ausbeute war eine sehr geringe.

Chlorbestimmung:

0,2112 g angewandter Substanz lieferten 0,2457 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 0,06077 g Cl. In Prozenten ausgedrückt 28,77% Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,1532 g angewandter Substanz lieferten bei 12° C. und 763 mm Barometerstand 8,4 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 0,010011 g N. In Prozenten umgerechnet 6,53% N.

Verbrennung:

0,0910 g angewandter Substanz lieferten 0,0683 g H_2O und 0,1409 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 0,0075 g H und 0,0384 g C. In Prozenten umgerechnet 8,24% H und 42,19% C.

Berechnet für: $N(i\,C_4H_9)_2PS<^{Cl}_{Cl}$	Gefunden:
Cl = 28,86%	28,77%
N = 6,25 „	6,53 „
C = 42,85 „	12,19 „
H = 8,03 „	8,24 „

Aus dem Ergebnis dieser Analyse und dem bereits erwähnten Schmelzpunkt ist also ersichtlich, dass sich das primäre N-Oxychlorphosphin des Diisobutylamins nach obiger Methode gebildet hat, wenn auch mit minimaler Ausbeute.

Vom primären Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin sei noch bemerkt, dass es sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Eisessig lösen lässt. In Wasser und kaltem Eisessig ist dagegen der Körper unlöslich.

Derivate des primären Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins.

Dianilid des Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} C_6H_5NH \\ N(iC_4H_9)_2. \\ C_6H_5NH \end{cases}$$

Auch in diesem Falle wirkte Anilin auf das primäre Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin leicht ein.

Zur Darstellung nahm man 5 g (1 Mol.) des Phosphins und fügte 6,5 g (4 Mol.) wasserfreies Anilin hinzu, worauf sich nach kurzem und gelinden Erwärmen über einer Gasflamme salzsaures Anilin in reichlicher Menge ausschied. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch mit Benzol versetzt und längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Das in der Benzollösung nicht in Lösung gehende salzsaure Anilin wurde durch Filtration von dem löslichen Dianilin getrennt und letzteres durch Verdunsten des Benzols als eine weisse, schmierige Masse erhalten. Dieselbe wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und gewaschen, das Anilid hinterblieb als eine feste Krystallmasse von weisslichem Aussehen, die in Äther und Petroläther leicht, in Alkohol schwerer löslich war. Aus einer konzen-

trierten heissen alkoholischen Lösung schieden sich farblose, schön krystallinische Körperchen aus, die eine völlig chlorfreie Reaktion zeigten mit einem Schmelzpunkte von 62° C.

Bei der Analyse wurden 0,1625 g Substanz angewandt, die bei 8° C. und 757 mm Barometerstand 15 ccm elementaren Stickstoff ergaben, entsprechend 0,018046 g N. In Prozenten umgerechnet 11,10 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$S = P\begin{cases} C_6H_5NH \\ N(iC_4H_9)_2 \\ C_6H_5NH \end{cases}$	
N = 11,20 %	11,10 %.

Nach längerem Kochen mit konzentrierter Natronlauge wurde das Dianilid unter Abscheidung von Anilin zersetzt.

Diorthotoluid des primären Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S = P\begin{cases} C_6H_4CH_3NH \\ N(iC_4H_9)_2. \\ C_6H_4CH_3NH \end{cases}$$

Das ortho-Toluidin wirkt auf das primäre Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin nicht so leicht ein, wie Anilin. Zur Darstellung eines ortho-Toluids wurden aus diesem Grunde 1 Molekül des Sulfochlorphosphins mit 4 Molekülen ortho-Toluidin direkt zusammengebracht und vorsichtig bis zur vollständigen Verflüssigung des Ganzen erhitzt.. Die hier-

durch entstandene Masse, welche nach dem Erkalten eine feste glasartige Konsistenz annahm, wurde in einem Mörser zerrieben und so lange mit heissem Wasser ausgezogen, bis alles salzsaure Toluidin entfernt war. Der etwas klebrige Rückstand wurde auf poröse Thonplatten gebracht, wiederholt mit kaltem Alkohol übergossen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Das auf diesem Wege dargestellte ortho-Toluid resultierte als eine schön gelbe Krystallmasse, die in kaltem Äther schwer, in heissem Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich war. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 48—49° C.

0,2212 g angewandter Substanz ergaben 0,0619 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 0,0173 g Phosphor, was in Prozenten umgerechnet 7,77 % P ergiebt.

Berechnet für:	Gefunden:
$S=P(C_6H_4CH_3NH)(N(iC_4H_9)_2)(C_6H_4CH_3NH)$	
P = 7,69 %.	7,77 %.

Diphenylester des Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S=P(C_6H_5O)_2N(iC_4H_9)_2.$$

Wie aus der oben beschriebenen Darstellungsweise dieses Esters der Diäthylamin-N-sulfochlor-

phosphinverbindung[1] ersichtlich ist, kann man denselben durch direktes Zusammenbringen von Phenol und dem betreffenden Sulfochlorphosphin erhalten. Da jedoch die Ausbeute eine sehr geringe war, ferner die Gegenwart von Chlor trotz wiederholter Umkrystallisation und Waschen mit Wasser nachgewiesen werden konnte, wurde dieser Versuch zur Herstellung eines Diphenylesters des Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins derartig vorgenommen, dass man auf das Sulfochlorphosphin Natriumphenolat einwirken liess. Zu diesem Zwecke löste man 2 Moleküle reines Phenol in trockenem Xylol, fügte sodann vorsichtig 2 Moleküle metallisches Natrium hinzu, erhitzte, bis die Bildung des Natriumphenolats vollendet war, und versetzte schliesslich das am Boden des Kolbens sich ausscheidende Natriumphenolat mit einer Lösung von 1 Molekül des Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins in Xylol. Beim Erhitzen im Ölbade auf 120° C. verschwand das Natriumphenolat nach und nach, und ein voluminöser Niederschlag von Chlornatrium trat an seine Stelle. Nach dem Verdunsten der filtrierten Xylollösung hinterblieb der Phenylester in unreinem Zustande. Durch Lösen und Schütteln eines aus Äther und Wasser bestehenden Gemisches, darauf Trennen der ätherischen Schicht von der wässrigen vermittelst Scheidetrichters erhielt man durch Trocknen über Kaliumkarbonat und Verdunsten des Äthers weisse, aromatisch riechende und vollständig chlorfreie Krystallnadeln,

[1]) Seite 28 der Dissertation.

die in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol leicht löslich waren mit einem Schmelzpunkt bei 45° C.

Eine Stickstoffanalyse ergab folgendes Resultat:

0,3145 g angewandter Substanz lieferten bei 11° C. und 769 mm Barometerstand 9,6 ccm elementaren Stickstoff, welches 0,011584 g N entspricht. In Prozenten umgerechnet 3,68 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$S = P \begin{cases} C_6H_5O \\ N(iC_4H_9)_2 \\ C_6H_5O \end{cases}$	
N = 3,71 %.	3,68 %.

Die Ausbeute war nach dieser Methode eine zufriedenstellende.

Dihydracid des Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} C_6H_5NH\,NH \\ N(iC_4H_9)_2. \\ C_6H_5NH\,NH \end{cases}$$

Lässt man auf 1 Molekül primäres Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin vier Moleküle Phenylhydrazin einwirken, so scheiden sich nach vorsichtigem Erwärmen grosse Mengen einer schwachroten, flockigen Masse aus. In Äther aufgenommen und filtriert, hinterblieb eine weisse Substanz, die mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und auf dem Filter mit salzsäurehaltigem und später mit destilliertem Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis alles salzsaure Phenylhydrazin in Lösung gegangen war. Der auf Thonteller getrocknete Rückstand löste sich

leicht in Alkohol, aus welchem er in weissen filzigen, zusammenhängenden Nadeln auskrystallisierte.

Das Dihydracid des primären Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins zeichnete sich durch seine Löslichkeit in Alkohol und Essigester aus. Es schmilzt bei 85° C. zu einer zähen Masse. Gegen heisses Wasser war es ziemlich beständig, wurde aber beim Kochen mit Äther vollständig zersetzt. Eine Reduktion dieser Verbindung durch Fehlings Lösung trat erst beim Erwärmen ein.

Die Stickstoffanalyse ergab: Bei 0,0807 g angewandter Substanz 14° C. und 749 mm Barometerstand erhielt man 12,2 ccm elementaren Stickstoff, welches 0,014143 g N entspricht, was in Prozenten umgerechnet 17,52 % N ergiebt.

Berechnet für:	Gefunden:
$S = P \begin{cases} C_6H_5NH\,NH \\ N(iC_4H_9)_2. \\ C_6H_5NH\,NH \end{cases}$	
N = 17,03 %.	17,52 %.

Darstellung des tertiären Diisobutylamin-N-sulfophosphins.

$$P = P \begin{cases} N(iC_4H_9)_2 \\ N(iC_4H_9)_2. \\ N(iC_4H_9)_2 \end{cases}$$

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, verlief die Reaktion zur Darstellung eines tertiären N-Sulfophosphins derartig, dass stets eine primäre N-Sulfophosphinverbindung resultierte, obgleich die von Schiff[1], Chevrier[2], später von Schwarze[3] angestellten Versuche zur Evidenz bewiesen, dass durch direkte Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine, wie Anilin, oder auf Phenolverbindungen hergestellt werden können, in denen sämtliche Chloratome des Phosphorsulfochlorids durch Radikale ersetzt worden sind. Da jedoch, wie aus den bis jetzt angeführten Versuchen ersichtlich, die Substituierung der beiden Chloratome eines primären N-Sulfochlorphosphins durch die Reste des Anilins, Toluidins, des Piperidins mit Leichtigkeit vor sich ging, so war von vornherein wahrscheinlich, dass im gleichen Sinne sich auch die Reste der sekundären Amine verhalten würden.

---

[1]) Annalen d. Chemie 101, 320.
[2]) Zeitsch. f. Chemie 11, 539.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie 10, 233.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 1 Molekül primären Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphins mit 4 Molekülen Diisobutylamin in einem Kolben zusammengebracht. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückflusskühler im Ölbade bis zu 150° C. erhielt man eine weisse halbfeste Masse, die nach völligem Erkalten jenes gelatinöse Aussehen hatte, welche infolge der Gegenwart des Diisobutylamins sämtlichen Verbindungen eigentümlich war. Mit Wasser und Äther wiederholt geschüttelt, sodann die Ätherschicht von der des Wassers vermittelst Scheidetrichters getrennt und getrocknet, resultierte nach dem Verdunsten des Äthers eine farblose, schwach aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit. Dieselbe erwies sich bei der Vakuumdestillation aus dem Ölbade als nicht fraktionierbar, da bei 108° C. und 11 mm Druck eine leichte Zersetzung des Körpers zu konstatieren war.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung:

0,0367 g angewandter Substanz lieferten 0,0164 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0023 g Phosphor. Umgerechnet 6,26 % P.

Stickstoffbestimmung I:

0,2117 g angewandter Substanz ergaben bei 18° C. Temperatur und 762 mm Barometerstand 17,1 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 0,0198 g N. Umgerechnet: 9,30 % N.

Stickstoffbestimmung II:

0,1539 g angewandter Substanz ergaben bei

9° Temperatur und 763 mm Barometerstand 12,7 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 0,01590 g N. Umgerechnet 9,83 % N.

Verbrennung:

0,2630 g angewandter Substanz ergaben 0,2690 g H_2O und 0,7153 g CO_2, entsprechend 0,0298 g H und 0,17052 g C. Umgerechnet 11,33 % H und 64,82 % C.

Berechnet für:		Gefunden:	
$S=P\begin{cases}N(iC_4H_9)_2\\N(iC_4H_9)_2\\N(iC_4H_9)_2\end{cases}$		I.	II.
P =	6,93 %	6,26 %	
N =	9,39 „	9,30 „	9,83 %
C =	64,42 „	64,82 „	
H =	12,08 „	11,33 „	

Wie die angeführten Analysen beweisen, ist in der That das Diisobutylamin-N-sulfophosphinoxyd entstanden. Dasselbe ist eine farblose ölige Flüssigkeit von hässlich aromatischem Geruch. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, in Wasser absolut unlöslich.

An der Luft ist das tertiäre Sulfophosphin äusserst beständig und lässt sich wie alle Sulfochlorphosphine mit Wasserdämpfen destillieren, wodurch ein chlorfreies Produkt erzielt werden kann. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0,9965. Durch vorsichtiges Versetzen mit rauchender Salpetersäure tritt vollständige Spaltung und Oxydation ein, indem

neben nachweisbarer Phosphorsäure und Schwefelsäure sich ein grünliches Öl abscheidet, welches, mit Äther aufgenommen, nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat und Verdunsten des Äthers als eine neutrale, gelblich gefärbte Flüssigkeit von gewürzigem Geruch hinterbleibt.

Die Analyse von dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

0,1778 g angewandter Substanz lieferten bei 13° C. und 758 mm Barometerstand 26 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 0,03164 g N. Umgerechnet 17,79 % N.

Da für Diisobutylnitrosamin

$N(iC_4H_9)_2NO$

17,72 % N,
60,75 „ C,
11,39 „ H berechnet worden

sind und die Analyse das Resultat

17,79 % N,
60,86 „ C,
11,16 „ H ergab,

so geht daraus hervor, dass sich thatsächlich ein Nitrosamin gebildet hatte.

Verbrennung:

0,3112 g angewandter Substanz lieferten 0,3123 g H_2O und 0,6978 g CO_2, entsprechend 0,0347 g H und 0,1894 g C. Umgerechnet 11,16 % H und 60,86 % C.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Diamylamin.

Um zu dem primären Diamylamin-N-sulfochlorphosphin zu gelangen, wurden 2 Moleküle Diamylamin und 1 Molekül Phosphorsulfochlorid in Wechselwirkung gebracht. Es bildete sich, wie schon mehrere Male bei der Darstellung der primären Sulfochlorphosphine erwähnt, unter Zischen und Wärmeentwickelung eine gelbliche, gelatinöse Masse, aus welcher das salzsaure Diamylamin vermittelst Schütteln mit Wasser und Äther beseitigt wurde. Die ätherische primäre Diamylamin-N-sulfochlorphosphinlösung wurde nach Verdunsten des Äthers mit Hülfe eines kräftigen Wasserdampfstromes destilliert, das Destillat mit Äther aufgenommen und über Kaliumkarbonat getrocknet, wodurch man nach Verdunsten des Äthers im Vakuumexsikkator das Sulfochlorphosphin als ein schwach gelbes, aromatisch riechendes Öl von lichtbrechender Eigenschaft erhielt. Die der Vakuumdestillation aus dem Graphitbade unterworfene Flüssigkeit ging zwischen 160—163° C. bei 13 mm Druck über. Das Fraktionsprodukt war nunmehr farblos und hatte bei 15,7 C. das specifische Gewicht 1,0288.

Phosphorbestimmung:

0,2526 g angewandter Substanz ergaben 0,0945 g

$Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0263 g P. Umgerechnet 10,41 % P.

Chlorbestimmung:

0,2671 g angewandter Substanz ergaben 0,2642 g Ag Cl, entsprechend 0,06536 g Cl. Umgerechnet 24,47 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,1216 g angewandter Substanz lieferten bei 12° C. und 767 mm Barometerstand 4 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 0,00479 g N. Umgerechnet 4,76 % N.

Verbrennung I:

0,1372 g angewandter Substanz ergaben 0,0738 g H_2O und 0,1800 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 0,0092 g H und 0,2100 g C. Umgerechnet 6,70 % H und 41,69 % C.

Verbrennung II:

0,2402 g angewandter Substanz ergaben 0,1568 g H_2O und 0,3845 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 0,0174 g H und 0,01025 g C. Umgerechnet 7,24 % H und 42,26 % C.

Berechnet für:	Gefunden:	
$S = P\begin{cases} Cl \\ N(C_5H_{11})_2 \\ Cl \end{cases}$	I.	II.
P = 10,68 %	10,41 %	
Cl = 24,48 „	24,47 „	
N = 4,82 „	4,76 „	
C = 41,37 „	41,69 „	42,26 %
H = 7,58 „	6,70 „	7,24 „

Das also vorliegende Diamylamin-N-sulfochlorphosphin ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Xylol und Benzol in jedem Verhältnis löslich, in Wasser unlöslich.

Dimeythylester des primären Diamylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} CH_3O \\ N(C_5H_{11})_2. \\ CH_3O \end{cases}$$

Die Darstellung vollzieht sich genau wie die des Diäthylesters des primären Diäthylamin-N-sulfochlorphosphins. 1 Molekül d. h. 8,7 g primäres N-sulfochlorphosphin und 2 Moleküle = 3,5 g Methylalkohol treten in Reaktion. Der chlor- und wasserfreie Methylester wurde im luftverdünnten Raume destilliert, in welchem er, wie der Diäthylester, unzersetzt bei 118—121° C. und 13 mm Druck überging. Er ist von schwachgelber Farbe und besitzt einen eigentümlichen Geruch nach Amylalkohol. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,0024.

Bei der Verbrennung lieferten 0,3123 g angewandter Substanz 0,2835 g H_2O und 0,5848 g CO_2, entsprechend 0,0315 g H und 0,1594 g C. Umgerechnet 10,08 % H und 51,04 % C.

Berechnet für:	Gefunden:
$S = P \begin{cases} CH_3O \\ N(C_5H_{11})_2 \\ CH_3O \end{cases}$	
C = 51,24 %	51,04 %.
H = 9,97 „	10,08 „

Das p-Diamylamin-N-sulfochlorphosphin ist eine gelbliche, schwach süsslich aromatisch riechende, ölartige Flüssigkeit, die mit Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar ist.

Diphenylester des Diamylamin-N-sulfochlorphosphin.

$$S = P \begin{cases} C_6H_5O \\ N(C_5H_{11})_2 \\ C_6H_5O \end{cases}$$

Bei der Herstellung dieses Esters wurde dieselbe Methode angewandt, welche zum Diphenylester des Diäthylamin-N-sulfophosphins führte.

4 g primäres Diamylamin-N-sulfochlorphosphin wurden mit 2,6 g reines Phenol zusammengebracht und 12 Stunden bei einer Temperatur von 180° C. erhitzt. Nach dem Erkalten resultierte eine bräunlich aussehende Krystallmasse, welche, mit Wasser aufgenommen, sich löste, nach einigem Stehen ein bräunliches Öl am Boden des Gefässes ausscheidend. Dasselbe wurde in Äther gelöst, getrocknet und ergab nach dem Verdunsten des Äthers im Exsikkator schöne Krystalle in Form von Sternen, die nach abermaliger Umkrystallisation aus 96 % Alkohol farblose Krystalle bildeten, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

0,1223 g angewandter Substanz lieferten 0,0324 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,00904 g P. Umgerechnet 7,39 % P.

Berechnet für:	Gefunden:
$S = P \begin{cases} C_6H_5O \\ N(C_5H_{11})_2 \\ C_6H_5O \end{cases}$	
P = 7,62 %.	7,39 %.

Schmelzpunkt liegt bei 64° C. In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich.

Dianilid des Diamylamin-N-sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} C_6H_5NH \\ N(C_5H_{11})_2. \\ C_6H_5NH \end{cases}$$

Dieses Anilid wurde nach Mischen von 6 g primären Diamylamin-N-sulfochlorphosphins und 8 g Anilin durch gelindes Erwärmen erhalten. Das nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrte Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des salzsauren Anilins wiederholt mit Wasser behandelt und erwärmt, bis eine Probe auf Chlor keine diesbezügliche Reaktion mehr gab. Die nach einiger Zeit fest gewordene glasartige Masse wurde in einem Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben und zum Trocknen auf Thonplatten gebracht, wodurch man ein schön weisses Produkt erzielte. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst, aus welchem es nach Verdunsten desselben als ein farbloser, schön krystallinischer Körper hinterblieb.

0,2049 g angewandter Substanz lieferten bei 10° C. und 760 mm Barometerstand 18,5 ccm element. Stickstoff, entsprechend 0,02215 g N. Umgerechnet 10,81 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$S = P \begin{cases} C_6H_5NH \\ N(C_5H_{11})_2 \\ C_6H_5NH \end{cases}$	
N = 10,42 %.	10,81 %.

Das Dianilid des primären Diamylamin-N-sulfochlorphosphins ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Xylol, schwerer in Äther, Benzol, absolut unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt liegt bei 141° C.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im August 1896.